

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 août 2003 (21.08.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/069026 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C25D 11/30

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00313

(22) Date de dépôt international :
31 janvier 2003 (31.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/01772 13 février 2002 (13.02.2002) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE [FR/FR]; 4, Place Jussieu, F-75005 Paris (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : ARDE-LEAN, Hélène [FR/FR]; 7bis, rue Camille Flammarion, F-91120 Palaiseau (FR). MARCUS, Philippe [FR/FR]; 36, rue Vignoles, F-75020 Paris (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(54) Title: COMPOSITIONS FOR THE TREATMENT OF MAGNESIUM ALLOYS

(54) Titre : COMPOSITIONS POUR LE TRAITEMENT D'ALLIAGES DE MAGNESIUM.

(57) Abstract: The invention relates to a composition for treating magnesium alloys aimed at improving the resistance thereof to corrosion. The composition is an aqueous solution with a pH ranging between 7 and 10, containing a niobium salt, hydrofluoric acid, and optionally a zirconium salt, phosphoric acid, and boric acid. The alloy is treated in an electrochemical cell in which said alloy acts as an anode. The cell contains an inventive composition at a temperature between 20 °C and 40 °C as an electrolyte. An initial voltage which is sufficient to create a current density between 1.5 and 2.5 A/dm² is applied to the cell, whereupon the voltage is progressively increased to a level ranging between 240 and 330 V in order to maintain the initial current density.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition pour le traitement d'alliages de magnésium en vue d'améliorer leur résistance à la corrosion. La composition est une solution aqueuse dont le pH est maintenu à une valeur entre 7 et 10 et qui contient un sel de niobium, de l'acide fluorhydrique, et éventuellement un sel de zirconium, de l'acide phosphorique et de l'acide borique. L'alliage est traité dans une cellule électrochimique dans laquelle il fonctionne comme anode. La cellule contient comme électrolyte une composition selon l'invention à une température entre 20°C et 40°C. On applique à la cellule une tension initiale suffisante pour créer une densité de courant entre 1,5 et 2,5 A/dm², puis on augmente la tension progressivement jusqu'à une valeur entre 240 et 330 V pour maintenir la densité de courant initiale.

WO 03/069026 A1

Compositions pour le traitement d'alliages de magnésium

La présente invention concerne le traitement d'alliages de magnésium en vue d'améliorer leur résistance à la corrosion.

Les alliages de magnésium présentent un grand intérêt du fait de leur légèreté. Les applications concernent notamment les industries du transport (automobile et aéronautique), le matériel médical et la téléphonie mobile. Un des points faibles de ces matériaux est leur sensibilité à la corrosion. La protection contre la corrosion peut être obtenue par dépôt d'un revêtement ou par traitement de la surface. Les couches protectrices peuvent être réalisées soit par conversion chimique, soit par anodisation dans des solutions contenant des sels de métaux et des métalloïdes.

Les traitements d'anodisation ont été effectués dans des cellules électrochimiques dont l'électrolyte contient un peroxyde ou un oxydant puissant tel qu'un chromate, un vanadate ou un permanganate. Un inconvénient de l'utilisation des ces électrolytes réside dans la présence d'ions de métaux de transition parmi lesquels certains se présentent sous forme d'espèces toxiques, par exemple Cr^{6+} . D'autres électrolytes ne contenant pas de métaux de transition ont été proposés. Ainsi, US-4,978,432 décrit l'anodisation de pièces en alliage de magnésium à l'aide d'un électrolyte contenant des anions borate et/ou sulfate introduits sous forme d'acide. La couche protectrice qui se forme à la surface de la pièce d'alliage de magnésium présente cependant une porosité élevée, qui nuit à l'efficacité de la protection.

Les inventeurs ont trouvé que, de manière surprenante, l'utilisation d'un électrolyte contenant un sel de niobium dans un procédé de traitement par anodisation d'une pièce en alliage de magnésium permettait d'obtenir à la surface de ladite pièce, une couche protectrice et adhérente ayant une porosité très faible.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet une composition pour le traitement d'alliages de magnésium par

anodisation, un procédé de traitement des alliages de magnésium à l'aide de ladite composition, ainsi que les alliages traités obtenus.

Une composition selon l'invention pour le traitement d'un alliage de magnésium par anodisation est une solution aqueuse contenant un sel de niobium, de l'acide fluorhydrique, et éventuellement un sel de zirconium, dont le pH est maintenu à une valeur entre 7 et 10, de préférence entre 8 et 9,5.

Le sel de niobium peut être choisi parmi les oxydes et les fluorures. Le pentoxyde de niobium est particulièrement préféré.

Il est préférable que la composition de traitement soit sursaturée en pentoxyde de niobium, correspondant à une concentration de 0,04 mole/l. Le pentoxyde de niobium forme avec l'acide fluorhydrique, des complexes fluoroniobate (fluoroniobyle) qui décomposent l'eau avec dégagement d'hydrogène en s'oxydant sur les sites cathodiques en surface. Les ions de magnésium formés sur les sites anodiques réagissent avec les complexes de niobium ou d'autres espèces intermédiaires pour former, sur la surface de l'alliage de magnésium, des mélanges d'oxydes (hydratés) de niobium (insolubles), d'oxydes de magnésium, éventuellement d'oxydes d'aluminium et d'autres espèces.

Les compositions contenant un sel de zirconium sont préférées. Le sel de zirconium peut être choisi parmi les oxydes et les fluorures. ZrF_4 est particulièrement préféré.

Le pH de la solution est contrôlé par addition de composés tels que NH_4OH ou une amine (par exemple l'hexaméthylènetétramine ou l'hexaméthylènediamine).

Une composition de traitement selon l'invention peut contenir en outre d'autres constituants, notamment d'autres oxydants tels que l'acide phosphorique et l'acide borique.

Dans un mode de réalisation particulier, une composition selon l'invention pour le traitement d'un alliage de magnésium contient :

- de 0,01 à 0,04 mole/l de pentoxyde de niobium,
- de 20 à 50 ml/l d'acide fluorhydrique,

- jusqu'à 0,04 mole/l de fluorure de zirconium,
- de 50 à 70 g/l de H_3PO_4 ,
- de 30 à 70 g/l de H_3BO_4 .
- la quantité requise d'une solution aqueuse d'ammoniac
5 (NH₃) à 28 % pour ajuster le pH à une valeur entre 7 et 10, de préférence entre 8,5 et 9.

Une composition selon l'invention pour le traitement d'une pièce en alliage de magnésium peut être obtenue en dissolvant sous agitation le sel de niobium dans une solution
10 contenant de l'acide fluorhydrique, puis en ajoutant successivement le sel de zirconium, l'acide phosphorique, puis l'acide borique sous forme d'une solution aqueuse, puis les composés destinés à ajuster le pH, les différentes étapes étant effectuées sous agitation pendant une durée suffisante
15 pour obtenir la dissolution des composés ajoutés.

Plus particulièrement, une composition selon l'invention peut être obtenue par un procédé en plusieurs étapes dans lequel :

- on dissout le pentoxyde de niobium dans une solution
20 aqueuse d'acide fluorhydrique à chaud (par exemple à 50 °C) et sous agitation pendant une dizaine d'heures
- on ajoute le sel de zirconium et on laisse sous agitation jusqu'à la dissolution des sels
- on introduit l'acide phosphorique
- 25 - on introduit l'acide borique sous forme d'une solution aqueuse
- on ajuste le pH à une valeur entre 8,5 et 9 par addition d'une solution aqueuse d'ammoniac 28 % ou d'une amine telle que l'hexaméthylènetétramine ou l'hexaméthylènediamine.

30 Le procédé de traitement d'un alliage de magnésium selon l'invention consiste à soumettre ledit alliage à une électrolyse dans une cellule électrochimique dans laquelle il fonctionne comme anode (+), caractérisé en ce que :

- la cellule électrochimique contient comme
35 électrolyte une composition selon l'invention à une température entre 20°C et 40°C,
- on applique à la cellule une tension initiale suffisante pour créer une densité de courant entre 1,5 et

2,5 A/dm², puis on augmente la tension progressivement jusqu'à une valeur entre 240 et 330 V pour maintenir la densité de courant initiale.

La durée de l'électrolyse est de 5 à 30 min, de
5 préférence de 15 à 25 min.

On utilise de préférence pour l'alimentation électrique de la cellule électrochimique, une source de courant continu reliée en série à une source de courant alternatif, de manière que le rapport $I_{\text{courant alternatif}} / I_{\text{courant continu}}$ soit
10 d'environ 0,15 à 0,30.

Il est souhaitable de soumettre la pièce à protéger à un traitement préliminaire de nettoyage de la surface, avant de l'introduire dans la cellule d'électrolyse. Ce traitement préliminaire peut par exemple consister en un nettoyage
15 mécanique à l'aide de disques abrasifs tels que des disques de SiC, suivi d'un dégraissage dans une solution de phosphate et de carbonate à chaud, et d'un décapage dans une solution diluée d'acide phosphorique et d'acide fluorhydrique ou d'un dégraissage et d'un décapage.

20 Une pièce d'alliage de magnésium, traitée selon le procédé de la présente invention, comporte à sa surface une couche dure adhérente, contenant des oxydes de Zr, Mg et Nb, ainsi que des fluorures de Mg, Zr, des phosphates et des borates.

25 La porosité d'une telle couche est nettement plus faible que la porosité des couches obtenues par les procédés de traitement électrolytique de l'art antérieur. La faible porosité résiduelle peut être diminuée davantage par un traitement complémentaire, dit de colmatage. Le traitement
30 peut consister en une alternance d'étapes d'immersion dans un bain et de séjour à l'air, suivies d'un recuit à 75°- 150°C sous oxygène pendant quelques heures. Il est avantageux d'utiliser, pour le bain de colmatage, une solution aqueuse acide contenant du pentoxyde de niobium, un sel de cérium
35 soluble dans l'eau et un sel de zirconium, plus particulièrement une composition qui a un pH compris entre 2,4 et 6 et qui contient de 0,02 à 0,05 mole/l de pentoxyde de niobium, de 1 à 2,5 ml/l d'acide fluorhydrique, au plus

0,1 mole/l de sel de zirconium, de 0,03 à 0,1 mole/l de sel de cérium soluble dans l'eau. Une composition préférée pour le bain de colmatage est la suivante :

- HF (à 48 %) 2,3 ml/l,
- 5 - Nb_2O_5 0,04 mole/l,
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,068 mole/l,
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,068 mole/l,
- NH_4F (97 %) ~ 0,3 mole/l.

10 Le colmatage peut être effectué également dans une solution de Na_2SiO_3 à chaud, ou avec un vernis époxy/polyamide (commercialisé par exemple sous la dénomination Freitapox®), ou avec une peinture époxy/polyamide (commercialisée par exemple sous la dénomination Vigor EP ®).

15 Les couches ainsi obtenues peuvent servir de couche de protection finale ou de support pour une peinture.

20 Les pièces d'alliage de magnésium traitées selon le procédé de l'invention présentent, par rapport à une pièce non traitée, une résistance à la corrosion améliorée. Pour vérifier l'amélioration de la résistance à la corrosion, les échantillons ont été soumis à la voltampérométrie dans un milieu agressif (par exemple dans une solution à 0,5 mole/l de Na_2SO_4 sous polarisation). Les courbes représentant la variation du courant en fonction du potentiel en milieu corrosif montrent un déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs plus positives et une diminution importante des courants de corrosion et de dissolution anodique, par rapport à l'alliage non traité.

25 La présente invention est décrite plus en détail à l'aide des exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

Préparation d'une composition de traitement

35 On a introduit dans environ 150 ml d'eau, 34 ml de HF à 48%, puis on a ajouté à chaud 0,025 mole de Nb_2O_5 et on a soumis le mélange à agitation pendant environ 10 heures pour dissoudre Nb_2O_5 . Ensuite, on a ajouté 0,03 mole de ZrF_4 sous agitation à chaud, et l'agitation a été maintenue pendant

environ 24 heures pour dissoudre totalement ZrF_4 . Après dissolution complète de ZrF_4 , on a ajouté 60 g de H_3PO_4 , puis 70 g de H_3BO_4 préalablement dissout dans l'eau. Le pH a été ajusté à une valeur de 8,5-9 par addition d'une solution aqueuse d'ammoniac 28 % et on a ajouté la quantité d'eau nécessaire pour obtenir 1 litre de solution.

Traitement d'un alliage

On a traité un alliage de magnésium AZ91D à l'aide de la composition obtenue ci-dessus. L'alliage AZ91D est un alliage de magnésium contenant 9% d'aluminium et 1% de zinc.

La pièce à traiter a été placée dans une cellule d'électrolyse contenant la composition ci-dessus et elle a été reliée à l'anode(+). La cathode est en acier inoxydable. On a ensuite appliqué entre l'anode et la cathode un potentiel croissant jusqu'à une valeur entre 240 et 330 V de manière à maintenir la densité de courant à une valeur entre 1,4 et 2 A/dm². Le courant est un courant continu auquel on superpose un courant alternatif. La tension est maintenue pendant une durée de 20 min. Durant l'anodisation, on agite la solution de traitement et on maintient la température dans le domaine 20-40°C par refroidissement.

Analyse du revêtement obtenu

La couche obtenue à la surface de la pièce traitée est dense, homogène et faiblement poreuse. L'analyse XPS montre la présence de ZrO_2 , MgF_2 , MgO , Nb_2O_5 et NbO_xF_y , des phosphates et des borates de Mg. La couche présente une bonne adhérence au substrat d'alliage.

Analyse des performances

La pièce d'alliage traitée a été soumise à des mesures par voltampérométrie et par spectroscopie d'impédance dans une solution aqueuse à 0,5 mole/litre de Na_2SO_4 sous polarisation. A titre de comparaison, on a effectué les mêmes mesures pour l'alliage AZ91D non traité, et pour l'alliage AZ91D traité selon le procédé de US4,978,432 évoqué précédemment. Les courbes obtenues montrent que, pour l'alliage traité selon l'invention, les courants de corrosion et de dissolution anodique sont diminués par rapport à

l'alliage non traité et par rapport à l'alliage traité selon l'art antérieur. Ces résultats sont confirmés par la spectroscopie d'impédance.

Exemple 2

5 Préparation d'une composition de traitement

On a introduit dans environ 150 ml d'eau, 34 ml de HF à 48%, puis on a ajouté à chaud 0,035 mole de Nb_2O_5 et on a soumis le mélange à l'agitation magnétique pendant environ 10 heures pour dissoudre Nb_2O_5 . Ensuite, on a ajouté 58 g de H_3PO_4 , puis 70 g de H_3BO_4 préalablement dissout dans l'eau. Le pH a été ajusté à une valeur de 8,5-9 à l'aide d'une solution aqueuse d'ammoniac 28 % et le volume total de la solution a été porté à 1 litre par addition de la quantité appropriée d'eau.

15 Traitement d'un alliage

On a traité un alliage de magnésium AZ91D identique à celui utilisé dans l'exemple 1 dans les conditions décrites dans l'exemple 1, à l'aide de la composition ci-dessus, puis on a soumis la pièce traitée à un recuit à 150°C.

20 Analyse du revêtement obtenu

La couche obtenue à la surface de la pièce traitée est dense, homogène et faiblement poreuse. L'analyse XPS montre la présence de MgF_2 , MgO , Nb_2O_5 et NbO_xF_y , des phosphates et des borates. La couche présente une bonne adhérence au substrat d'alliage.

Analyse des performances

La pièce d'alliage traitée a été soumise à des mesures par voltampérométrie et par spectroscopie d'impédance dans une solution aqueuse à 0,5 mole/litre de Na_2SO_4 sous polarisation.

A titre de comparaison, on a effectué les mêmes mesures pour la pièce traitée selon l'exemple 2 puis soumise à un recuit à 150°C, pour le même alliage traité selon le procédé de US4,978,432 et soumis à un recuit. Les courbes montrent que, pour l'alliage traité selon l'invention, les courants de corrosion sont diminués par rapport à l'alliage traité selon

le procédé de US-4,978,432. Ces résultats sont confirmés par la spectroscopie d'impédance.

Revendications

1. Composition pour le traitement d'un alliage de magnésium par anodisation, caractérisée en ce qu'elle est constituée par une solution aqueuse contenant un sel de niobium et de l'acide fluorhydrique, dont le pH est maintenu à une valeur entre 7 et 10.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel de niobium est choisi parmi les oxydes et les fluorures.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel de niobium est le pentoxyde de niobium.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'elle contient un sel de zirconium.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le sel de zirconium est choisi parmi les oxydes et les fluorures.

6. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le sel de zirconium est ZrF_4 .

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le pH est entre 8 et 9,5.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de l'acide phosphorique et/ou de l'acide borique.

9. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle est sursaturée en pentoxyde de niobium.

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre NH_4OH ou une amine pour la correction du pH.

11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient :

- de 0,01 à 0,04 mole/l de pentoxyde de niobium,
- de 20 à 50 ml/l d'acide fluorhydrique,
- jusqu'à 0,04 mole/l de fluorure de zirconium,
- de 50 à 70 g/l de H_3PO_4 ,
- de 30 à 70 g/l de H_3BO_4 .
- la quantité requise d'une solution aqueuse d'ammoniac à 28 % pour ajuster le pH à une valeur entre 7 et 10.

12. Procédé de traitement d'un alliage de magnésium consistant à soumettre ledit alliage à une électrolyse dans une cellule électrochimique dans laquelle il fonctionne comme anode (+), caractérisé en ce que :

5 - la cellule électrochimique contient comme électrolyte une composition selon l'invention à une température entre 20°C et 40°C,

10 - on applique à la cellule une tension initiale suffisante pour créer une densité de courant entre 1,5 et 2,5 A/dm², puis on augmente la tension progressivement jusqu'à une valeur entre 240 et 330 V pour maintenir la densité de courant initiale.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que on utilise pour l'alimentation électrique de la cellule électrochimique, une source de courant continu reliée en série à une source de courant alternatif, de manière que le rapport $I_{\text{courant alternatif}}/I_{\text{courant continu}}$ soit d'environ 0,15 à 0,30.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la durée de l'électrolyse est de 5 à 30 min.

20 15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'au cours d'une étape préliminaire, on soumet la pièce d'alliage à traiter à un nettoyage de la surface.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le nettoyage est un nettoyage mécanique à l'aide de disques abrasifs, suivi d'un dégraissage dans une solution de phosphate et de carbonate à chaud, et d'un décapage dans une solution diluée d'acide phosphorique et d'acide fluorhydrique, ou un dégraissage suivi d'un décapage.

30 17. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'électrolyse est suivie d'un traitement de colmatage.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le traitement de colmatage consiste en une alternance d'étapes d'immersion dans un bain et de séjour à l'air, suivies d'un recuit à 75° - 150°C sous oxygène pendant quelques heures.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le colmatage est effectuée à l'aide d'une solution aqueuse acide contenant du pentoxyde de niobium, du nitrate

de cérium et du nitrate de zirconyle, ou d'une solution aqueuse de Na_2SiO_3 à chaud, ou d'un vernis époxy/polyamide, ou d'une peinture époxy/amine.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/F/03/00313A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25D11/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 978 432 A (SCHMELING EDITH L ET AL) 18 December 1990 (1990-12-18) ----	
A	US 4 031 027 A (KESSLER SAUL) 21 June 1977 (1977-06-21) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2003

Date of mailing of the international search report

03/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Leeuwen, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/00313

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4978432	A	18-12-1990	DE 3808609 A1	28-09-1989
			AT 89613 T	15-06-1993
			DE 58904381 D1	24-06-1993
			EP 0333048 A1	20-09-1989
			JP 1301888 A	06-12-1989
			JP 1839310 C	25-04-1994
			JP 5051679 B	03-08-1993
US 4031027	A	21-06-1977	US 3996115 A	07-12-1976
			CA 1054309 A1	15-05-1979
			DE 2638305 A1	10-03-1977
			FR 2322212 A1	25-03-1977
			GB 1521365 A	16-08-1978
			IT 1062676 B	20-10-1984
			JP 1087342 C	26-02-1982
			JP 52027026 A	01-03-1977
			JP 56028998 B	06-07-1981
			SE 439024 B	28-05-1985
			SE 7609395 A	26-02-1977
			US 4023986 A	17-05-1977
			US RE29739 E	22-08-1978

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

le Internationale No
PCT/F/8/00313

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C25D11/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C25D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 978 432 A (SCHMELING EDITH L ET AL) 18 décembre 1990 (1990-12-18)	
A	US 4 031 027 A (KESSLER SAUL) 21 juin 1977 (1977-06-21)	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mai 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/06/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Leeuwen, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De le Internationale No

PCT/E 3/00313

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4978432	A	18-12-1990	DE 3808609 A1	28-09-1989
			AT 89613 T	15-06-1993
			DE 58904381 D1	24-06-1993
			EP 0333048 A1	20-09-1989
			JP 1301888 A	06-12-1989
			JP 1839310 C	25-04-1994
			JP 5051679 B	03-08-1993
US 4031027	A	21-06-1977	US 3996115 A	07-12-1976
			CA 1054309 A1	15-05-1979
			DE 2638305 A1	10-03-1977
			FR 2322212 A1	25-03-1977
			GB 1521365 A	16-08-1978
			IT 1062676 B	20-10-1984
			JP 1087342 C	26-02-1982
			JP 52027026 A	01-03-1977
			JP 56028998 B	06-07-1981
			SE 439024 B	28-05-1985
			SE 7609395 A	26-02-1977
			US 4023986 A	17-05-1977
			US RE29739 E	22-08-1978